

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221642

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

---

(51)Int.Cl. C09J 7/02  
C09J 7/02  
H01B 3/42  
H01B 7/08

---

(21)Application number : 08-029138

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1996

(72)Inventor : YAMAGUCHI BUNJI  
TONO MASAKI  
DORO TOSHIYUKI

---

**(54) FLAME-RETARDANT ADHESIVE NON-HALOGENATED FILM AND FLAT CABLE USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film having good adhesivity and electric characteristics and excellent flame retardancy and useful for flat cables by forming an adhesive layer on a film substrate comprising a thermoplastic polyester resin.

SOLUTION: (B) An adhesive layer is formed on (A) a film substrate comprising a thermoplastic polyester resin, and the component A and/or the component B are changed into flame-retardant components, respectively, with (C) a phosphorous flame retardant. The component A is preferably formed from polyethylene terephthalate alone or the mixture of polybutylene terephthalate with a polyester elastomer. The component C includes a phosphorus compound and/or ammonium polyphosphate. The component C is compounded in an amount of 5-200 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component A. The obtained films are thermally adhered so that the adhesive layers are faced to each other. When a conductor having a wiring pattern therein is nipped with both the adhesive layers, a flat cable is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The non halogen fire retardancy adhesive property film which is an adhesive film with which the adhesives layer was formed on the film base material which consists of thermoplastic polyester system resin, and is characterized by carrying out flameproofing of the above-mentioned base material and/or the binder layer by the phosphorus series flame retardant.

[Claim 2] The non halogen fire retardancy adhesive property film with which a base material according to claim 1 is characterized by being formed from the mixture of a polybutylene terephthalate independent or polybutylene terephthalate, and a polyester system elastomer.

[Claim 3] The flat cable which thermal melting arrival is carried out so that the adhesives layers of a non halogen fire retardancy adhesive property film according to claim 1 or 2 may counter, and is characterized by putting the conductor in which the circuit pattern was formed among both adhesives layers.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the flat cable which used a non halogen fire retardancy adhesive property film and it.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The flat cable with which the cross section covered with electric insulation resin conventionally the conductor which has two or more flat circuit patterns in the shape of sandwiches from both sides in the mounting technology of an electric wire is used widely because of the increase in efficiency of a wiring activity. Such a flat cable is indicated by JP,5-282922,A, it is lightweight, and since installation is easy, especially in the auto industry, the adoption is considered for the increase in efficiency of a wiring activity, or lightweight-izing of a car body.

**[0003]** In recent years, although the application of a flat cable is various, fire retardancy has come to be required when using it for an electrical machinery and apparatus member, an automotive application, etc. especially. As the flameproofing approach of a flat cable, the adhesives layer side of the adhesive film of two sheets in which the adhesives layer containing a flame retarder was formed on the base material is made to counter, and the approach of putting and sealing the conductor which has a circuit pattern between adhesives layers is indicated, for example as indicated by JP,5-303918,A.

**[0004]** However, by this approach, hydrogen halide occurred at the time of combustion, and since there was a possibility of corroding a production facility, there was a trouble that the facility for removing hydrogen halide was needed separately.

**[0005]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** This invention is made in view of the above-mentioned trouble, and since the fire retardancy which was excellent, without using a halogen series flame retardant is given while electric insulation is excellent, the object is in offering the non halogen fire retardancy adhesive property film which hydrogen halide does not generate at the time of combustion, and the flat cable using it.

**[0006]**

**[Means for Solving the Problem]** The non halogen fire retardancy adhesive property film of this invention is an adhesive film with which the adhesives layer was formed on the film base material which consists of thermoplastic polyester system resin, and is characterized by carrying out flameproofing of the above-mentioned base material and/or the adhesives layer by the phosphorus series flame retardant.

**[0007]** The base material used by this invention is formed from the film of thermoplastic polyester system resin. As the above-mentioned thermoplastic polyester system resin, for example Polyethylene terephthalate, Polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, poly hexylene terephthalate, Copolymers, such as polyethylenenaphthalate, polybutylene naphthalate, polyethylene -1, the 2-screw (phenoxy ethane) -4, and a 4'-dicarboxy rate; Pori (ethylene isophthalate-terephthalate), Although copolymers, such as Pori (butylene terephthalate-isophthalate) and Pori (butylene terephthalate-Deccan dicarboxy rate), are mentioned In these, the activity of polybutylene terephthalate (it is called Following PBT) with especially good workability, thermal resistance, and dimensional stability is desirable. PBT may be used independently and may be used with mixture with a polyester system elastomer.

**[0008]** Above PBT is thermoplastic polyester system resin obtained according to a polycondensation by using 1,4-butanediol and a terephthalic acid as a main monomer component. In Above PBT, diol components other than 1,4-butanediol and dicarboxylic acid components other than a terephthalic acid may contain as monomer components in the range which does not spoil the property of PBT original.

**[0009]** As diol components other than the above-mentioned 1,4-butanediol, ethylene glycol, diethylene-

glycol, neopentyl glycol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. is mentioned. Moreover, as dicarboxylic acid components other than the above-mentioned terephthalic acid, isophthalic acid, a sebacic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a succinic acid, etc. are mentioned.

[0010] Moreover, if intrinsic viscosity (I. V.) becomes low, since the film base material obtained will bend Above PBT and it will become easy to sometimes fracture it, it is desirable that the intrinsic viscosity in the inside of 25-degree C o-chlorophenol is at least 0.6 or more.

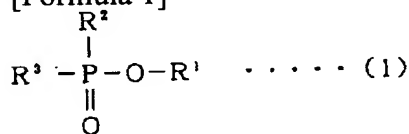
[0011] It is desirable to use the polyether-ester system elastomer which is the condensation polymerization object of the same polyester and same polyether as what the condensation polymerization object of a polyester component and flexible components, such as a polyether and a polysiloxane component, was mentioned, and was used especially with polyester resin as the above-mentioned polyester system elastomer.

[0012] Since the loadings of the polyester system elastomer in the above-mentioned mixture will have an adverse effect on a moldability and will produce turbulence in a film layer if the film base material which will be obtained if it decreases lacks in tough nature and increase in number, its 10 - 300 weight section is desirable to the PBT100 weight section.

[0013] In order to carry out flameproofing of the above-mentioned base material and to carry out flameproofing of the base material, a phosphorus series flame retardant is blended with the above-mentioned thermoplastic polyester system resin. As the above-mentioned phosphorus series flame retardant, the phosphorus compounds and/or ammonium polyphosphate which are expressed with a general formula (1) are used.

[0014]

[Formula 1]



[0015] The inside of a formula, and R1 They are a hydrogen atom, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-16, a letter alkyl group of branching, or the aryl group of carbon numbers 6-16 R2 They are a hydrogen atom, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-16, the letter alkyl group of branching, an alkoxy group, the aryl group of carbon numbers 6-16, or an aryloxy radical R3 A hydrogen atom, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-16, the letter alkyl group of branching, or the aryl group of carbon numbers 6-16 is shown, respectively.

[0016] the phosphorus compounds expressed with the above-mentioned general formula (1) -- carrying out - For example, methylphosphonic acid, methylphosphonic acid dimethyl, methylphosphonic acid diethyl, Ethyl phosphonic acid, propyl phosphonic acid, butyl phosphonic acid, 2-methylpropyl phosphonic acid, t-butyl phosphonic acid, 2, 3-dimethyl butyl phosphonic acid, octyl phosphonic acid, Phenylphosphonic acid, dioctyl phenyl phosphonate, dimethyl phosphinic acid, Methylethyl phosphinic acid, methylpropyl phosphinic acid, diethyl phosphinic acid, Dioctyl phosphinic acid, phenyl phosphinic acid, diethyl phenyl phosphinic acid, a diphenylphosphine acid, screw (4-methoxyphenyl) phosphinic acid, etc. are mentioned, and even if these are used independently, two or more sorts may be used together.

[0017] As the above-mentioned ammonium polyphosphate, it is a general formula (NH<sub>4</sub> PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. It is expressed and a poorly soluble thing is desirable in easy flow powder and water. Moreover, the thing of n of 10-1000 is desirable from the point of the dispersibility to polyester resin among a formula.

[0018] Since the various physical properties of a base material will fall if sufficient fire retardancy for a base material cannot be given if it decreases, but it increases, the loadings of the above-mentioned phosphorus series flame retardant have the desirable 5 - 200 weight section to the thermoplastic polyester system resin 100 weight section.

[0019] A fire-resistant assistant and a carbonization accelerator may be added by the above-mentioned phosphorus series flame retardant. As the above-mentioned fire-resistant assistant, the mineral salt of inorganic oxides, such as a silicon dioxide, a calcium carbonate, etc. is mentioned, and carbon black etc. is mentioned as the above-mentioned carbonization accelerator. These fire-resistant assistants and carbonization accelerators may be used independently, and two or more sorts may be used together.

[0020] When it decreases, the fire-resistant improvement effectiveness is not acquired, but since the mechanical property of a base material will fall if it increases, 0.5 - 20 weight section is desirable [ the loadings of the above-mentioned fire-resistant assistant and/or a carbonization accelerator ] to the

thermoplastic polyester system resin 100 weight section.

[0021] Moreover, an antioxidant may be added by the above-mentioned thermoplastic polyester system resin, in order to prevent oxidation degradation and to prevent lowering of a mechanical strength, while preventing the desperation of the resin at the time of a fabricating operation and making the appearance of a Plastic solid good.

[0022] As the above-mentioned anti-oxidant, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, Butyl-ized hydroxyanisole, 2,6-di-t-butyl-4-ethylphenol, Stearyl-beta-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 2 and 2'-methylenebis (4-methyl-6-t-butylphenol), 2 and 2'-methylenebis (4-ethyl-6-t-butylphenol), - thio screw (3-methyl-6-t-butylphenol), and 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), Tetrakis [methylene-3-(3', 5'-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane, Phenol system compounds, such as 1, 1, and 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl) butane; A phenyl-beta-naphthylamine, Amine system compounds, such as N and N'-diphenyl-p-phenylene diamine; Tris (nonylphenyl) phosphite, The Lynn system compounds, such as triphenyl phosphite, trio KUTADE sill phosphite, and diphenyl isodecyl phosphite; Dilauryl thiodipropionate, Sulfur system compounds, such as dimyristyl thiodipropionate and distearyl thiodipropionate, etc. are mentioned, these may be used independently and two or more sorts may be used together.

[0023] Since sufficient effectiveness is not acquired, and the effectiveness beyond it will not be acquired even if it increases more than a constant rate if it decreases, below 2 weight sections of the loadings of the above-mentioned antioxidant are desirable to the thermoplastic polyester system resin 100 weight section, and they are 0.1 - 1 weight section more preferably.

[0024] An ultraviolet ray absorbent besides a glass fiber and an inorganic bulking agent, an antistatic agent, lubricant, a release agent, a pigment, etc. may be further added by the above-mentioned base material if needed.

[0025] Adhesives which use as a principal component the polyester copolymer which consists of the adhesives; dicarboxylic acid component and diol component which consist of the conversion ethylene-vinylacetate copolymer and the ethylene-ethyl-acrylate copolymer of non-conversion which well-known adhesives are usable as adhesives used in the above-mentioned adhesives layer, for example, carried out graft polymerization with unsaturated carboxylic acid, and a triazine component, and the poly isocyanate compound; the adhesives which consist of three components of saturation copolymer polyester resin, polyethylene resin, and organic alkoxysilane are mentioned.

[0026] A phosphorus series flame retardant is added in the above-mentioned adhesives layer, and flameproofing may be carried out to it. The phosphorus compounds and/or ammonium polyphosphate same as the above-mentioned phosphorus series flame retardant as what is used for flameproofing of the above-mentioned base material are used. Since the various physical properties of a base material, especially an adhesive property will fall if sufficient fire retardancy for a base material cannot be given if it decreases, but it increases, the loadings of the above-mentioned phosphorus series flame retardant have the desirable 5 - 200 weight section to the pitch 100 weight section in adhesives.

[0027] The same fire-resistant assistant as what is used for the above-mentioned base material, and a carbonization accelerator may be added by this phosphorus series flame retardant if needed.

[0028] When it decreases, the fire-resistant improvement effectiveness is not acquired, but since the mechanical property of a base material will fall if it increases, 0.5 - 20 weight section is desirable [ the loadings of the above-mentioned fire-resistant assistant and a carbonization accelerator ] to the pitch 100 weight section in adhesives.

[0029] That by which the adhesives layer was formed in one side or both sides of a monolayer base material as a fire-resistant adhesive property film of this invention; although the film layered product by which the laminating was carried out to the multilayer was used as the base material and the adhesives layer was formed in the one side or both sides, it may be formed either. As the above-mentioned film layered product, what carried out the laminating of the base material which has an adhesives layer to the multilayer by turns, the thing which carried out the laminating to the multilayer by the co-extrusion are mentioned.

[0030] After carrying out extrusion molding of the film which can form the above-mentioned adhesives layer by well-known various approaches conventionally, for example, serves as a base material with an extruder etc., the approach of carrying out coating of the adhesives constituent containing adhesives, a flame retarder, etc. by a bar coating machine etc. is mentioned on the obtained base material.

[0031] Since bond strength runs short if sufficient fire retardancy cannot be given if it becomes thick, but it becomes thin although especially the thickness of the above-mentioned adhesives layer is not limited, as for the thickness ratio of a base material layer and an adhesives layer, 0.01-100 are desirable.

[0032] In order to raise an adhesive property, a primer layer may be made to intervene between the above-mentioned base material and an adhesives layer. As a primer used for this primer layer, the polymer of the graft copolymer; chlorination polypropylene; cyclized-rubber solution; isocyanate system of chloroprene rubber methyl methacrylate, a polyester system, and an urethane system etc. is mentioned, for example.

[0033] The flat cable of this invention makes the adhesives layers of the fire-resistant adhesive property film obtained above counter, and is obtained by putting the conductor in which the circuit pattern was formed between the adhesives layers of these both, and carrying out a laminating by thermal melting arrival.

[0034] By carrying out the laminating of two or more flat cables which put and carried out thermal melting arrival of the conductor in which the above-mentioned circuit pattern was formed, the flat cable of this invention may be used as multilayer structure into which the conductor in which the circuit pattern was formed was built in three dimensions, may carry out the laminating of the aluminum foil to the front face of the above-mentioned flat cable, and may give electromagnetic wave shielding to it. For this reason, what prepared the adhesives layer in both sides may be used as a base material of a flat cable, using adhesives, the laminating of the front faces of a flat cable may be carried out, or the laminating of the aluminum foil may be carried out to a front face.

[0035]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to this.

[0036] [Production of a base material (A-1)] After carrying out melting kneading of the anti-oxidant ("IRGANOX B-225" by Ciba-Geigy) 0.1 weight section and obtaining the resin constituent for base materials to the polybutylene terephthalate (PBT) 100 weight section whose intrinsic viscosity measured in 25-degree C o-chlorophenol is 1.0, extrusion molding of this resin constituent was carried out, and the film base material (A-1) with a thickness of 100 micrometers was produced.

[0037] [Manufacture of adhesives (B-1)] The conversion ethylene-vinylacetate copolymer which carried out acrylic conversion of 29 % of the weight of vinyl acetate contents, and the ethylene-vinylacetate copolymer and this copolymer of MI(melt index) =15 was mixed and manufactured. In addition, the thing whose content of the ethylene-vinylacetate copolymer of non-conversion is 60 % of the weight.

[0038] [Manufacture of adhesives (B-2)] In the polyester copolymer (mean molecular weight 35,000) 100 weight section which four mol [ of equivalent mixture of a terephthalic acid and isophthalic acid ] and ethylene glycol 2mol, neopentyl glycol 3.5mol and 1, and 4-cyclohexane dimethanol 0.7mol is made to react, and is obtained, 5 weight sections combination was carried out and KISAMECHI range isocyanate was manufactured.

[0039] [Manufacture of adhesives (B-3)] In the saturated polyester (MI=60, mean molecular weight 100,000) 100 weight section which 45 mols of dimethyl terephthalic acids and 1,4-butanediol 100mol are made to react, and is obtained, heating mixing was carried out and the low-density-polyethylene (MI=9.5) and gamma-GURIDOKISHI propyltrimethoxysilane 2 weight section was manufactured.

[0040] [Manufacture of adhesives (B-4)] To the above-mentioned adhesives (B-1) 100 weight section, distributed mixing was carried out and the park ROROPENTA cyclo decane (flame retarder) 20 weight section and the antimony-trioxide 15 weight section were manufactured.

[0041] As opposed to the gap or one sort of adhesives 100 weight sections which be chosen from above-mentioned (B-1) - (B-3) (Examples 1-8, examples 1 and 2 of a comparison) The adhesives constituent which kneaded the antioxidant, the flame retarder, the fire-resistant assistant, and carbonization accelerator of the loadings shown in tables 1 and 2, and was obtained was applied by the bar coating machine on the base material (A-1) of 100-micrometer thickness, and the fire-resistant adhesive property film which has the adhesives layer of 50-micrometer thickness was produced.

[0042] Subsequently, the adhesives layers of the two above-mentioned fire-resistant adhesive property films were made to counter, after putting the conductor in which the circuit pattern was formed between the adhesives layers of these both, the laminating was carried out by thermal melting arrival using the lamination roll, and the flat cable with which the conductor was put between adhesives layers was produced. In addition, the conductor and lamination conditions which were used are as follows. Conductor: Copper foil with 0.12mm [ in thickness ] and a width of face of 3mm was installed at intervals of 1mm. Lamination conditions: The temperature of 170 degrees C, the pressure of 6kg/cm<sup>2</sup>, and rate 0.5 m/min

[0043] The following performance evaluation was performed per the fire-resistant adhesive property film obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison, and flat cable, and the result was shown in tables 1 and 2.

(1) What did not carry out autolysis slaking of what carried out autolysis slaking of what made the sample

the multilayer film with an inflammable trial width of face [ of 60mm ] and a die length of 150mm, and it installed horizontally, and carried out autolysis slaking of this sample to the U character mold holder within 10 seconds when it was made to light, installation and within O and 20 seconds within O and 20 seconds was judged to be x.

[0044] (2) Combustion gas trial JIS Combustion gas analysis was performed based on K7217, what generating of hydrogen halide was not detected as was displayed as O, and what was detected was displayed as x.

[0045] (3) After cutting down an electrical property (electric resistance, withstand voltage) trial flat cable so that it may become somewhat longer than 100mm, the conductor part of ends was exposed and the sample whose die length of a non-exposed part is 100mm was produced. About this sample, the electrical potential difference was impressed to the conductor part mutually located in an opposite hand, and the electric resistance between adjacent conductors was measured. Moreover, the withstand voltage test of 1kVx1min was performed by the same approach. In the above-mentioned trial, are more than electric resistance 103 Mohm of a between [ conductors ], and the thing without the poor electric conduction after a withstand voltage test was displayed as O, and the thing without that right was displayed as x.

[0046] (4) After heating a folding-proof sex-test flat cable at 100 degrees C by the condition of having bent thoroughly at 180 degrees for 120 hours, that to which O and poor electric conduction took place the thing without poor electric conduction was displayed as x.

[0047]

[A table 1]

(重量部)

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
基 材		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
接 着 剤 組 成 物	接 着 剤 (種 類)	100 (B-1)	100 (B-2)	100 (B-3)	100 (B-1)	100 (B-1)
	フェニルホスホン酸	40	40	40	—	—
	t-ブチルホスホン酸	—	—	—	40	—
	フェニルホスフィン酸	—	—	—	—	40
性 能 評 価	燃 焼 性	○	○	○	○	○
	燃 焼 ガ ス	○	○	○	○	○
	電 気 特 性	○	○	○	○	○
	耐折り畳み性	○	○	○	○	○

[0048]

[A table 2]

		実 施 例			比 較 例	
		6	7	8	1	2
基 材		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
接 着 剤 組 成 物 (重 量 部)	接 着 剤 (種 類)	100 (B-1)	100 (B-1)	100 (B-1)	100 (B-1)	100 (B-1)
	ポリリン酸 アンモニウム	40	40	40	—	—
	パークロロ ペンタシクロデカン	—	—	—	—	40
	二酸化ケイ素	—	5	5	—	—
	カーボンブラック	—	—	5	—	—
性 能 評 価	燃 焼 性	○	◎	◎	×	○
	燃 焼 ガ ス	○	○	○	○	×
	電 気 特 性	○	○	○	○	○
	耐折り畳み性	○	○	○	○	○

[0049] (Examples 9-16, examples 3-5 of a comparison) Extrusion molding of the base material resin constituent which kneaded PBT, the antioxidant, the flame retarder, the fire-resistant assistant, and carbonization accelerator of the loadings shown in tables 3 and 4, and was obtained was carried out, and the film base material with a thickness of 100 micrometers was obtained. Furthermore, on this base material, by the bar coating machine, the gap or one sort of adhesives which be chosen from above-mentioned (B-1) - (B-4) were applied, and the fire-resistant adhesive property film which has the adhesives layer of 50-micrometer thickness was produced. Subsequently, the above-mentioned fire-resistant adhesive property film was used, and the flat cable was produced by the same approach as an example 1.

[0050] While performing the performance evaluation of (1) - (3) like the example 1 about the fire-resistant adhesive property film and flat cable which were obtained in the above-mentioned examples 9-16 and the examples 3-5 of a comparison, further, the adhesive strength test of following (4) was performed, and the result was shown in tables 3 and 4.

(4) what pasted up the adhesives layer comrade of the two adhesive strength test above-mentioned fire retardancy multilayer films -- attaching -- JISZ-1526 -- being based -- the sample of 15mm width of face -- part 90 degrees C for 200mm/in tension rate -- T mold friction test -- heat-sealing bond strength -- measuring -- the heat-sealing bond strength of 1-2.5kg / 15mm thing -- O -- it displayed. If it is the heat-sealing bond strength of 1kg / 15mm or more, it has bond strength sufficient as a flat cable. In addition, the heat-sealing conditions are as follows.

Pressure: 2kg/cm<sup>2</sup>, temperature: 170 degree C, time amount: 1 second [0051]

[A table 3]



(重量部)

		実 施 例					
		9	10	11	12	13	14
接 着 剤		B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1
基 材 樹 脂 組 成 物 ( 重 量 部 )	P B T	100	100	100	100	100	100
	酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	フェニルホスホン酸	40	40	40	—	—	—
	t-ブチルホスホン酸	—	—	—	40	—	—
	フェニルホスフィン酸	—	—	—	—	40	—
	ポリリン酸 アンモニウム	—	—	—	—	—	40
性 能 評 価	燃 焼 性	○	○	○	○	○	○
	燃 焼 ガ ス	○	○	○	○	○	○
	電 気 特 性	○	○	○	○	○	○
	耐折り畳み性	○	○	○	○	○	○
	接 着 強 度	○	○	○	○	○	○

[0052]

[A table 4]

		実 施 例		比 較 例		
		15	16	3	4	5
接 着 剤		B-1	B-1	B-1	B-1	B-4
基 材 樹 脂 組 成 物 ( 重 量 部 )	P B T	100	100	100	100	100
	酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ポリリン酸 アンモニウム	40	40	—	—	—
	パークロロ ペンタシクロデカン	—	—	—	40	—
	二酸化ケイ素	5	5	—	—	—
	カーボンブラック	—	5	—	—	—
性 能 評 価	燃 焼 性	◎	◎	×	○	○
	燃 焼 ガ ス	○	○	○	×	×
	電 気 特 性	○	○	○	○	○
	耐折り畳み性	○	○	○	○	○
	接 着 強 度	○	○	○	○	×

[0053]

[Effect of the Invention] Since a good adhesive property and the fire retardancy which was excellent with the electrical property are given by considering the fire-resistant multilayer film of this invention as an above-mentioned configuration, the flat cable using it is used suitable for broad applications, such as

electrical machinery and apparatus ingredients, such as a wire covering ingredient and a connector ingredient, an automobile member, and a housing member.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89736

(P2001-89736A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>7</sup> (参考)
C 0 9 J 167/02		C 0 9 J 167/02	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
11/04		11/04	
11/06		11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-269483	(71) 出願人	000108410 ソニーケミカル株式会社 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号
(22) 出願日	平成11年9月22日 (1999.9.22)	(72) 発明者	國吉 敦史 栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内
		(72) 発明者	熊倉 正幸 栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内
		(74) 代理人	100095588 弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性接着剤及びそれを用いる難燃性接着フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ノンハロゲン系の難燃性接着剤に対し、良好な電氣的絶縁性と接着性を付与し、しかもハロゲン系難燃剤に匹敵する難燃性を付与する。

【解決手段】 以下の成分 (A)、(B) 及び (C)：

(A) ポリエステル系樹脂；(B) ポリ磷酸系難燃剤；及び (C) 非ポリ磷酸系窒素含有有機難燃剤から難燃性接着剤を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分（A）、（B）及び（C）：  
（A） ポリエステル系樹脂；（B） ポリ燐酸系難燃剤； 及び（C） 非ポリ燐酸系窒素含有有機難燃剤を含有することを特徴とする難燃性接着剤。

【請求項2】 成分（A）のポリエステル系樹脂100重量部に対し、成分（B）のポリ燐酸系難燃剤を5～100重量部含有する請求項1記載の難燃性接着剤。

【請求項3】 成分（A）のポリエステル系樹脂100重量部に対し、成分（B）のポリ燐酸系難燃剤を10～60重量部含有する請求項1記載の難燃性接着剤。

【請求項4】 成分（B）のポリ燐酸系難燃剤が、ポリ燐酸メラミンである請求項1～3のいずれかに記載の難燃性接着剤。

【請求項5】 成分（A）のポリエステル系樹脂100重量部に対し、成分（C）の非ポリ燐酸系窒素含有有機難燃剤を30～150重量部含有する請求項1～4のいずれかに記載の難燃性接着剤。

【請求項6】 成分（A）のポリエステル系樹脂100重量部に対し、成分（C）の非ポリ燐酸系窒素含有有機難燃剤を40～100重量部含有する請求項1～4のいずれかに記載の難燃性接着剤。

【請求項7】 成分（C）の非ポリ燐酸系窒素含有有機難燃剤が、メラミンシアヌレートである請求項1～6のいずれかに記載の難燃性接着剤。

【請求項8】 絶縁性基材フィルム上に、請求項1～7のいずれかに記載の難燃性接着剤からなる難燃性接着層が形成されていることを特徴とする難燃性接着フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラットケーブルの作製の際、あるいはフレキシブルプリント基板等の各種電子部品の表面保護層を形成する際に使用するノンハロゲン系の難燃性接着剤及びそれを用いる難燃性接着フィルムに関する。より詳しくは、良好な電氣的絶縁性と接着性とを有し、しかもハロゲン系難燃剤を使用したハロゲン系難燃性接着剤に匹敵する難燃性を有するノンハロゲン系難燃性接着剤及びそれを用いる難燃性接着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】基材フィルム上に接着剤層が形成された2枚の接着フィルムで、複数のライン状の導体を被覆した構造のフラットケーブルが知られている。このようなフラットケーブルは、近年の高密度実装されたA/V機器やコンピュータ機器の配線に広く利用されるようになっている。

【0003】ところで、フラットケーブルに対しては、その電氣的用途及び防災の観点から、導体以外の構成材料（即ち、基材フィルム及び接着剤層からなる接着フィ

ルム）が良好な電氣的絶縁性と難燃性とを示すことが望まれている。

【0004】このため、フラットケーブルに使用されるような接着フィルムの接着剤層には、従来からハロゲン系難燃剤（例えば、デカブロモジフェニルエーテルやヘキサブロモジフェニルエーテル等）や難燃助剤としてシリカ、クレー、アンチモン化合物等の無機フィラ等を添加していた。しかし、最近の地球環境保護に対する配慮から、接着剤層に添加する難燃剤として、ハロゲン系難燃剤に代えてノンハロゲン系難燃剤が使用されるようになってきている。例えば、特開平6-338225号公報は、フラットケーブル用の接着テープのポリエステル難燃層に赤燐、燐酸エステル、水酸化マグネシウム等のノンハロゲン系難燃剤を添加することを提案している。また、特開平9-221642号公報は、フラットケーブル用の接着性フィルムを構成する熱可塑性ポリエステル系樹脂基材あるいはその上に形成される接着剤層を、燐系難燃剤により難燃化することを提案している。

【0005】また、精密電子機器に用いられるフレキシブルプリント基板等の各種電子部品の表面保護フィルムとして、フラットケーブルに用いられているものと同様の難燃性接着フィルムが用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、人体の安全に関わる種々の製品（例えば自動車のエアバックや医療機器）の配線としてフラットケーブルを使用する場合、安全性を安定的に確保するために非常に高い電氣的絶縁性が要求される。また、種々の精密電子機器の性能信頼性を確保するためにも、フレキシブルプリント基板等の各種電子部品の表面保護フィルムに対して高い電氣的絶縁性が要求されている。

【0007】しかし、上述の公報に開示された接着テープ又は接着性フィルムの場合、使用するノンハロゲン系難燃剤自体が示す吸湿性又はイオン性のために接着テープ又は接着性フィルムの電気抵抗を十分に高くすることができないという問題がある。

【0008】また、上述したようなノンハロゲン系難燃剤は、従来のハロゲン系難燃剤に比べて本質的に難燃性が十分でなく、所望の電氣的絶縁性を実現するためにはノンハロゲン系難燃剤の接着剤層中の含有量を高める必要があり、このため接着剤層の接着力が低下し、フラットケーブルの作製の際あるいはフレキシブルプリント基板等の電子部品の表面への表面保護フィルムの積層の際に、接着剤層と導体とが互いに剥離し易くなり、また、接着剤層の凝集力が低下するという問題がある。

【0009】本発明は、従来の技術の課題を解決しようとするものであり、良好な電氣的絶縁性と接着性とを有し、しかもハロゲン系難燃剤に匹敵する難燃性を有するノンハロゲン系の難燃性接着剤及びそれを用いる難燃性接着フィルムを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、難燃性接着剤用のベース樹脂として、比較的吸湿性が低いポリエステル系樹脂を使用し、難燃剤としてポリリン酸メラミン等のポリリン酸系難燃剤及びメラミンシアヌレート等の非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤を併用することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】即ち、本発明は、以下の成分(A)、(B)及び(C)：

(A) ポリエステル系樹脂；(B) ポリリン酸系難燃剤；及び(C) 非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤を含有することを特徴とする難燃性接着剤を提供する。

【0012】また、本発明は、この難燃性接着剤からなる難燃性接着層が絶縁性基材フィルム上に設けられていることを特徴とする難燃性接着フィルムを提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の難燃性接着剤は、必須成分として、成分(A) ポリエステル系樹脂、成分(B) ポリリン酸系難燃剤、及び成分(C) 非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤を含有する。

【0015】本発明の難燃性接着剤において、成分

(A)のポリエステル系樹脂は、接着性樹脂成分として且つ成膜成分として機能する。ポリエステル系樹脂を選択した理由は、接着成分として一般的に用いられるポリアミド樹脂等に比べ吸湿性が比較的低く、しかもフィルム強度が実用上問題がなく、電気的絶縁性にも優れているからである。

【0016】このようなポリエステル系樹脂としては、酸成分(例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、分子中にリン酸残基を有する多価カルボン酸、グルフタル酸、トリメリット酸、スルホイソフタル酸ナトリウム等)と、ジアルコール成分(例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ジシクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメチロール、ジエチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加トリメチロールプロパノール等)とから形成されるポリエステル系樹脂を挙げることができる。中でも、分子中にリン酸残基を有する燐内添ポリエステル系樹脂(特開平8-60108号公報の請求項1、段落0010、段落0011、段落0015等参照)が高い難燃性の点で好ましい。

【0017】成分(A)のポリエステル系樹脂の数平均分子量は、難燃性接着剤が後述する成分(B)のポリリン酸系難燃剤及び成分(C)の非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤を多量に含有した場合であっても十分な成膜性を確保するという観点から、好ましくは3000~100000、より好ましくは10000~50000の範囲

である。

【0018】また、成分(A)のポリエステル系樹脂のガラス転移点は、難燃性接着剤をフラットケーブルの作製に適用した場合にライン状の導体に良好に熱接着できるように、好ましくは-40~100℃、より好ましくは0~70℃である。

【0019】成分(B)のポリリン酸系難燃剤は、ノンハロゲン系難燃剤であって単独で使用しても従来のハロゲン系難燃剤に匹敵する高い難燃性を示す。しかし、難燃性接着剤全体の電気抵抗を下げる傾向があるため、電子機器用途には不向きであり、後述する成分(C)の非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤と併用される。

【0020】成分(B)のポリリン酸系難燃剤としては具体的には、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム等がある。特に、電気抵抗を下げる傾向が小さい点からポリリン酸メラミンが好ましい。

【0021】この成分(B)のポリリン酸系難燃剤の使用量は、少なすぎると十分な難燃効果が得られず、多すぎると接着剤全体の電気抵抗を低下させるので、成分

(A)のポリエステル系樹脂100重量部に対し、好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~60重量部、さらに好ましくは10~40重量部である。

【0022】成分(C)の非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤は、ポリリン酸残基を含まないノンハロゲン系難燃剤であると共に難燃性接着剤に含有させた場合に電気抵抗を低下させない難燃剤である。このような成分(C)の非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤としては、メラミン(シアヌル酸トリアミド)、アムメリン(シアヌル酸ジアミド)、アムメリド(シアヌル酸モノアミド)、メラム([3, 5-(NH<sub>2</sub>)C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]NHであると推定)、メラミンシアヌレート(メラミンとシアヌル酸との縮合)、メラミン樹脂、ホモグアナミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のメラミン誘導体等を好ましく挙げることができる。これらの中でも、ポリエステル系樹脂への分散性、混合性、接着性等の点からメラミン、メラミンシアヌレート又はベンゾグアナミンが好ましく、中でもメラミンシアヌレートが特に好ましい。

【0023】成分(C)の非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤の使用量は、少なすぎると十分な難燃効果が得られず、多すぎると接着強度が不十分となるので、成分(A)のポリエステル系樹脂100重量部に対し、好ましくは30~150重量部、より好ましくは40~100重量部である。

【0024】本発明の難燃性接着剤には、本発明の目的に範囲内で、成分(D)として無機系の難燃剤、いわゆる難燃助剤を添加することができる。難燃助剤の具体例としては、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等を挙げることができる。

【0025】成分(D)の難燃助剤は、少なすぎると

加効果が十分に得られず、多すぎると接着性が低下するので、成分(A)のポリエステル系樹脂100重量部に対し、好ましくは5~150重量部、より好ましくは10~100重量部である。

【0024】本発明の難燃性接着剤には、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに種々の添加剤、例えば、有機溶剤、酸化防止剤、金属腐食防止剤、着色剤(顔料、染料)、接着成分樹脂と難燃剤との間の凝集力を上昇させる各種カップリング剤、架橋剤、架橋助剤、充填剤、帯電防止剤、難燃触媒を適宜添加してもよい。

【0025】本発明の難燃性接着剤は、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び必要に応じて他の添加成分とを均一に混合することにより製造することができる。

【0026】本発明の難燃性接着剤は、溶液、ペースト、ベレット等の形態で使用することができる。

【0027】次に本発明の難燃性接着フィルムについて説明する。

【0028】本発明の難燃性接着フィルムは、上述の難燃性接着剤からなる難燃性接着層が絶縁性基材フィルム上に設けられた構造を有する。従って、この難燃性接着フィルムは、良好な電気的絶縁性と接着性を維持しながらハロゲン系難燃剤に匹敵する難燃性を実現できる難燃性接着フィルムとなる。

【0029】難燃性接着層の厚みは、難燃性接着フィルムの使用目的等により異なるが、通常10~100 $\mu$ mである。

【0030】絶縁性基材フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ポリプロピレンキサイドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム等を挙げることができる。また、その厚みは、使用目的に応じて適宜選択することができ、例えば、数 $\mu$ m~数百 $\mu$ mとすることができる。

【0031】本発明の難燃性接着フィルムは、上述した本発明の難燃性接着剤の有機溶剤(例えばトルエン)含有溶液を、ポリエチレンテレフタレート等の絶縁性基材フィルム上に塗布乾燥して難燃性接着層を形成することにより、あるいは難燃性接着剤を絶縁性基材フィルム上に溶融押し出し成膜することにより製造することができる。

【0032】本発明の難燃性接着フィルムは、フレキシブルプリント基板、リジッドプリント基板等の各種電子部品の表面保護フィルムとして用いることができるが、特にフラットケーブルを作製する際に好ましく使用することができる。例えば、フラットケーブルは、複数の導体を平行に配列した後に、難燃性接着フィルムを導体の上下から積層することにより作製することができる。ここで、難燃性接着フィルムは、難燃剤の存在により常温では接着力が十分でないので、積層の際に80~200

°Cの範囲に加熱したロールを使用する熱ラミネート法により作製することができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明について実施例により具体的に説明する。

【0034】実施例1~7及び比較例1~3

(難燃性接着剤の調製)表1又は表2に示す配合量で、接着性樹脂としてポリエステル系樹脂(エーテルシリーズ(飽和ポリエステル樹脂)、ユニチカ社製)を、メチルエチルケトン75重量部及びトルエン300重量部からなる混合溶媒に溶解し、その溶液に難燃剤及び難燃助剤を添加し、混合攪拌して溶液状の難燃性接着剤を調製した。

【0035】(難燃性接着フィルムの作製)溶液状の難燃性接着剤を、25 $\mu$ mの厚みのポリエステルフィルム(ユニチカ社製)にパーコーターにより塗布し、乾燥炉に投入してメチルエチルケトン及びトルエンを揮発させ、難燃性接着層(40 $\mu$ m厚)を形成した。これにより難燃性接着フィルムを得た。

【0036】(フラットケーブルの作製)得られた難燃性接着フィルムを所定の長さで切断したものを2枚用意し、1つの難燃性接着フィルムに線厚が50 $\mu$ mである複数の平角導体(平角銅線をスズメッキしたもの)を平行に並設し、その上にもう一方の難燃性接着フィルムを載置した後に、150°Cに加熱した2本のロール間を通過させることにより、両フィルムを貼り合わせ、フラットケーブルを作製した。

【0037】(評価)実施例1~7及び比較例1~3の難燃性接着剤について、以下に説明するように、「電気抵抗」、「難燃性」、「燃焼ガス」及び「接着性」に関する評価を行った。得られた結果を表1及び表2に示す。

【0038】(電気抵抗)フラットケーブルの隣り合う導体(導体長100mm)間の電気抵抗(印加電圧0.5KV)を測定した。電気抵抗が10<sup>11</sup> $\Omega$ を超える場合を「○」として評価し、電気抵抗が10<sup>10</sup> $\Omega$ 以上10<sup>11</sup> $\Omega$ 未満の場合を「△」と評価し、電気抵抗が10<sup>10</sup> $\Omega$ 未満の場合を「×」と評価した。

【0039】ここで、フラットケーブルを高い安全性が求められる自動車用部品、医療用機器等に適用する場合には10<sup>10</sup> $\Omega$ 以上の電気抵抗が必要である。

【0040】(難燃性及び燃焼ガス)UL-SUB758-VW1に準拠した方法で難燃性試験を行った。ここでハロゲン系難燃剤(比較例3)と同等の難燃性を示した場合を「○」として評価し、ハロゲン系難燃剤よりも難燃性のレベルが劣っている場合を「×」と評価した。また、難燃性試験において発生したガスを採集し、そのガスのガスクロマトグラフ分析を行った。ここで、ハロゲンガスが確認されなかった場合を「○」として評価し、ハロゲンガスが確認された場合を「×」と評価し

た。

【0041】（接着性）難燃性接着フィルム同士が接着している部分、及び導体と難燃性接着フィルムとが接着している部分を切り出し、60℃の恒温槽に1週間放置した後、各接着力をテンシロン（オリエンテック社製）により測定した。ここで、接着フィルム同士及び導体と難燃性接着フィルムとの間で0.5kg/cmを超える\*

\* 接着力が測定されたものを「○」として評価し、0.3kg/cm以上0.5kg/cm未満の接着力が測定されたものを「△」として評価し、0.3kg/cm未満の接着力が測定されたものは「×」と評価した。

【0042】

【表1】

	実施例					(重量部)	
	1	2	3	4	5	6	7
(接着性樹脂)							
ポリエステル系樹脂	100	100	100	100	100	100	100
(難燃剤)							
メラミンシアヌレート	80	80	80	80	40	100	80
ポリリン酸メラミン	10	40	60	80	10	10	—
ポリリン酸アンモニウム	—	—	—	—	—	—	10
デカブロモジフェニルオキサイド	—	—	—	—	—	—	—
(難燃助剤)							
炭酸カルシウム	—	—	—	—	40	—	—
水酸化アルミニウム	—	—	—	—	40	—	—
三酸化アンチモン	—	—	—	—	—	—	—
(評価)							
難燃性	○	○	○	○	○	○	○
接着性	○	○	△	△	○	○	○
電気抵抗	○	○	○	△	○	○	△
燃焼ガス	○	○	○	○	○	○	○

※ ※【表2】

【0043】

	比較例(重量部)		
	1	2	3
(接着性樹脂)			
ポリエステル系樹脂	100	100	100
(難燃剤)			
メラミンシアヌレート	—	100	—
ポリリン酸メラミン	—	—	—
ポリリン酸アンモニウム	—	—	120
デカブロモジフェニルオキサイド	60	—	—
(難燃助剤)			
炭酸カルシウム	—	—	—
水酸化アルミニウム	—	—	—
三酸化アンチモン	32	—	—
(評価)			
難燃性	○	×	○
接着性	○	○	×
電気抵抗	○	○	×
燃焼ガス	×	○	○

【0044】（結果）表1から、ポリエステル系樹脂とポリリン酸メラミン（ポリリン酸系難燃剤）とメラミンシアヌレート（非ポリリン酸系窒素含有有機難燃剤）とを含有

50

する実施例1～6の難燃性接着剤は、「難燃性」及び「燃焼ガス」の評価項目について良好な結果が得られていることがわかる。また、ポリエステル系樹脂とポリリン酸ア

ンモニウム（ポリ磷酸系難燃剤）とメラミンシアヌレート（非ポリ磷酸系窒素含有有機難燃剤）とを含有する実施例 7 の難燃性接着剤も、「難燃性」及び「燃焼ガス」の評価項目について良好な結果が得られていることがわかる。但し、実施例 1 と実施例 7 を比較すると、「電気抵抗」の評価においてわずかではあるが、実施例 1 が良好であり、このことからポリ磷酸メラミンがポリ磷酸系難燃剤の中でも好ましいことがわかる。

【0045】また、メラミンシアヌレートを 80 重量部と一定にし、ポリ磷酸メラミンの量を 10～80 重量部と変化させたところ、実施例 1～3 の難燃性接着剤は、「難燃性」、「燃焼ガス」に加えて「電気抵抗」についても良好であることがわかる。特に、実施例 1 及び 2 の難燃性接着剤は、「難燃性」、「燃焼ガス」、「電気抵抗」に加えて「接着性」についても良好である。

【0046】次に、ポリ磷酸メラミンの量を 10 重量部と一定にし、メラミンシアヌレートの量を 100 重量部とした実施例 6 の難燃性接着剤、及びメラミンシアヌレ

＊ートの量を 40 重量部としさらに難燃助剤を添加した実施例 5 の難燃性接着剤も、「難燃性」、「燃焼ガス」、「電気抵抗」に加えて「接着性」についても良好であることがわかる。

【0047】一方、表 2 から、従来のハロゲン系難燃剤（デカブロモジフェニルオキサイド）を使用した比較例 1 の難燃性接着剤は、「燃焼ガス」の問題を解決できないことがわかる。また、難燃剤としてメラミンシアヌレートのみを使用した比較例 2 の難燃性接着剤の場合は、「難燃性」について不十分な結果であることがわかる。難燃剤としてポリ磷酸アンモニウムのみを使用した比較例 3 の難燃性接着剤は、「接着性」及び「電気抵抗」について不十分な結果であることがわかる。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、良好な電氣的絶縁性と接着性とを有し、しかもハロゲン系難燃剤に匹敵する難燃性を有するノンハロゲン系の難燃性接着剤及びそれを用いる難燃性接着フィルムが提供される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J004 AA15 AA17 AA18 AB03 CA04  
CA06 CC02 FA04 FA05 GA01  
4J040 EB132 ED031 GA25 HA286  
HC25 JA02 JA06 JA09 JB01  
KA36 LA01 LA02 LA06 LA08  
LA09 LA11 NA02 NA16 NA19  
NA20